

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-008635

(43)Date of publication of application : 11.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 2/36
H01M 2/02
H01M 2/04
H01M 2/38
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-191794

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.2000

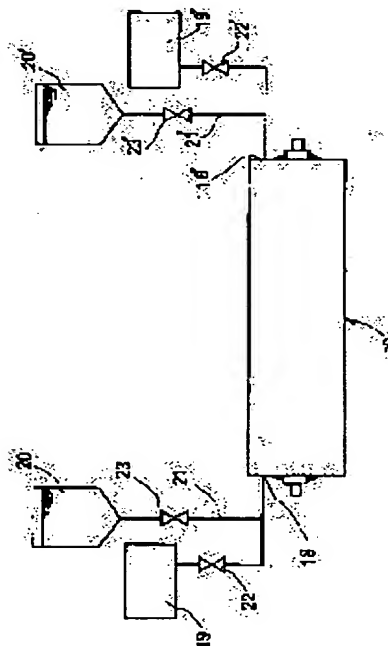
(72)Inventor : KIMIYA HIROKAZU
KAWAI TETSUYA
TAKEYAMA KENICHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently eliminate air in fine pores which an electrode plate group has, and inject a required amount of nonaqueous electrolytic solution into a battery case in a short time in a nonaqueous electrolytic solution secondary battery.

SOLUTION: The nonaqueous electrolytic solution secondary battery which comprises a cylindrical battery case on which two sheets of sealing plates that each have a solution inlet on both ends of a cylindrical sheath can are arranged, and an electrode plate group that is housed in the battery case, and nonaqueous electrolytic solution is manufactured by a method having a process (1a) wherein gas in the battery case is exhausted from the both electrolytic solution inlets, and a process (2a) wherein the nonaqueous electrolytic solution is injected from the both electrolytic solution inlets, or a process (2b) wherein gas is exhausted from one of the electrolytic solution inlets in order to decompress the inside of the battery case while the nonaqueous electrolytic solution is being injected from the other electrolytic solution inlet.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-8635

(P2002-8635A)

(43) 公開日 平成14年1月11日 (2002. 1. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 2/36	1 0 1	H 0 1 M 2/36	1 0 1 F 5 H 0 1 1
2/02		2/02	F 5 H 0 2 3
2/04		2/04	F 5 H 0 2 9
2/38		2/38	B
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-191794 (P2000-191794)

(22) 出願日 平成12年6月26日 (2000. 6. 26)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 木宮 宏和

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 河井 哲也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

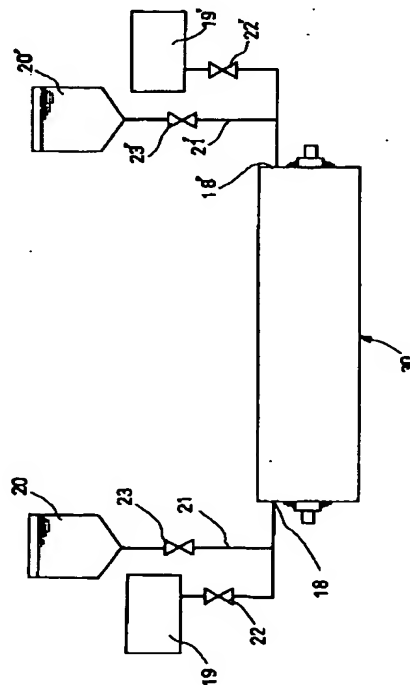
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池において、極板群が有する細孔内の空気を効率的に排除し、必要量の非水電解液を短時間で電池ケース内に注入する。

【解決手段】 筒状外装缶の両端に各々が電解液注入口を有する2枚の封口板を配した筒状電池ケース、ならびに前記電池ケース内に収容された極板群および非水電解液からなる非水電解液二次電池を、(1a) 電解液注入口の両方から電池ケース内の気体を排気する工程、および(2a) 電解液注入口の両方から非水電解液を注入する工程または(2b) 電解液注入口の一方から非水電解液を注入しながら電解液注入口の他方から電池ケース内を減圧するために排気する工程を有する方法により製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 筒状外装缶の両端に各々が電解液注入口を有する2枚の封口板を配した筒状電池ケース、ならびに前記電池ケース内に収容された極板群および非水電解液からなる非水電解液二次電池の製造方法であって、
 (1a) 前記電解液注入口の両方から前記電池ケース内の気体を排気して、前記電池ケース内を減圧する工程、および(2a) 前記電解液注入口の両方から、減圧された前記電池ケース内に非水電解液を注入する工程を有する非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項2】 工程(1a)では、前記電池ケース内を 0.8×10^5 Pa以下に減圧する請求項1記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項3】 工程(1a)および(2a)を、交互にそれぞれ複数回繰り返すことにより、必要量の非水電解液を複数回に分けて注入する請求項1または2記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項4】 一回目の工程(2a)により必要量の60～80%の非水電解液を注入し、二回目以降の工程(2a)により残りの非水電解液を注入する請求項3記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項5】 工程(2a)において、前記電池ケース内が $0.85 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^5$ Paになったときに、工程(1a)に切り替える請求項3記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項6】 工程(2a)を行う間は、前記電池ケースに振動を付与する請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項7】 筒状外装缶の両端に各々が電解液注入口を有する2枚の封口板を配した筒状電池ケース、ならびに前記電池ケース内に収容された極板群および非水電解液からなる非水電解液二次電池の製造方法であって、
 (1b) 前記電解液注入口の両方から前記電池ケース内の気体を排気して、前記電池ケース内を減圧する工程、および(2b) 前記電解液注入口の一方から減圧された前記電池ケース内に非水電解液を注入しながら、前記電解液注入口の他方から排気し続ける工程を有する非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項8】 工程(2b)の途中で、前記電解液注入口の非水電解液を注入する方と排気する方とを切り替える請求項7記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項9】 工程(1b)では、前記電池ケース内を 0.8×10^5 Pa以下に減圧する請求項7または8記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項10】 工程(1b)および(2b)を、交互にそれぞれ複数回繰り返すことにより、必要量の非水電解液を複数回に分けて注入する請求項7～9のいずれかに記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項11】 一回目の工程(2b)により必要量の60～80%の非水電解液を注入し、二回目以降の工程

(2b)により残りの非水電解液を注入する請求項10記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項12】 工程(2b)において、前記電池ケース内が $0.85 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^5$ Paになったときに工程(1b)に切り替える請求項10記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項13】 工程(2b)を行う間は、前記電池ケースに振動を付与する請求項7～12のいずれかに記載の非水電解液二次電池の製造方法。

10 【請求項14】 工程(2b)を行う間は、前記電解液注入口の一方を他方より高く配置し、前者の電解液注入口から排気しながら、後者の電解液注入口から非水電解液を注入する請求項7～13のいずれかに記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項15】 筒状外装缶の両端に各々が電解液注入口を有する2枚の封口板を配した筒状電池ケース、ならびに前記電池ケース内に収容された極板群および非水電解液からなる非水電解液二次電池。

【請求項16】 請求項1～14のいずれかに記載の方法により製造された非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、電気自動車などの動力源として用いられる中・大型の非水電解液二次電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電気自動車などの動力源として、高容量で大型の非水電解液二次電池の開発が進められている。その一例について、図1を参照しながら説明する。図1は、筒状電池ケースおよび前記電池ケース内に収容された発電要素からなる大型非水電解液二次電池の縦断面図である。電池ケースは、両端が開口した筒状外装缶1およびその両側の開口部を封口するための2枚の封口板2からなっている。封口板は、極柱、ガスケット、蓋板などから構成されている。すなわち、封口板の一方には、正極集電子として機能し、正極端子3を兼ねる正極柱9が、他方には負極集電子として機能し、負極端子4を兼ねる負極柱10が設けられている。各極柱は、リング状のガスケット12を介することにより、電池ケースの開口部とレーザー溶接される蓋板14から絶縁されており、ガスケット12の上には、プッシュナット17が配されている。また、封口板のどちらか一方には、非水電解液を注入するための電解液注入口8が設けられている。

【0003】中・大型電池でも、正極端子および負極端子の両方を筒状電池ケースの一方の端面に設ける場合は、有底金属缶を用いることができる。しかし、上記のように、各端子を筒状電池ケースの相対向する端面にそれぞれ設置する場合、小型電池と同様の有底外装缶を用

いることはできない。大型電池の場合、有底缶の底部が開口部から遠く離れているため、一方の電極のリード端子をケースの底部へスポット溶接するのが困難だからである。したがって、正極端子および負極端子の両方を筒状電池ケースの相対向する端面にそれぞれ設置した構造の大型電池を得るには、必ず2枚の封口板を用いる必要がある。

【0004】発電要素は、極板群7および非水電解液から構成されている。極板群7は、帯状の正極、負極およびセパレータを積層してから捲回したものである。セパレータは、両極間に配されており、正極と負極とが接触するのを防いでいる。また、正極および負極には、それぞれ複数の正極リード5および負極リード6が接続されている。そして、各正極リードの端部は正極柱に、各負極リードの端部は負極柱に、それぞれ超音波溶接されている。また、極板群7の両端面には絶縁板15がそれぞれ配されており、さらに極板群7の巻芯16の両端部には絶縁キャップ13を介して各極柱が合体させてある。

【0005】非水電解液の電池ケース内への注入に先立ち、まず、極板群7が筒状外装缶1に収容される。そして、レーザー溶接により、封口板と外装缶の開口部とが溶接される。その後、一方の封口板に設けられた電解液注入口8から非水電解液が注入される。なお、注液後、注入口8は密封されるが、電池ケースの内圧が上昇したときには、封口板に設置されている防爆安全弁11が開くようになっていく。防爆安全弁11は、例えば封口板に設けられた穴を金属箔で封じた構造を有する。この場合、電池内圧が異常に高くなると金属箔が破れる仕組みになっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ここで、非水電解液二次電池の極板群は、多孔質な材料からできている。従って、非水電解液を注入するには、極板群の細孔中の気体を排除する必要がある。しかし、大型電池は、小型電池とは異なり、内容積が大きいので、極板群が有する細孔内の空気を排除して粘性の高い非水電解液を注入するのに多大な時間を要するという問題がある。

【0007】そこで、従来より、常圧下で非水電解液を電池ケース内に注入してから電池ケース内を減圧するという操作を繰り返し、少しずつ非水電解液を注入している。また、小型電池と同様に、あらかじめ電池ケース内を減圧してから、非水電解液を注入することもある。しかし、これらの方法によっても、極板群が有する細孔内の空気を効率的に排除し、必要量の非水電解液を短時間で電池ケース内に注入することは困難である。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、各々が電解液注入口（以下、注入口という。）を有する2枚の封口板で、筒状外装缶の両側の開口部を封口してなる筒状電池ケースからなる電池およびその製造方法に関する。すな

わち、本発明は、筒状外装缶の両端に各々が注入口を有する2枚の封口板を配した筒状電池ケース、電池ケース内に収容された極板群および電池ケース内に注入された非水電解液からなる非水電解液二次電池の製造方法であって、（1a）注入口の両方から電池ケース内の気体を排気して、電池ケース内を減圧する工程、および（2a）注入口の両方から、減圧された電池ケース内に非水電解液（以下、電解液という。）を注入する工程を有する非水電解液二次電池の製造方法に関する。ここで、筒状外装缶は、内部が空洞で両端部が開口していれば、円筒形でもよく、角形でもよく、それ以外の形状であってもよい。

【0009】また、工程（1a）および（2a）は、ドライエアーまたは窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気で行うことが、電池の性能を損なわない点で好ましい。そして、工程（1a）では、電池ケース内を例えば $0.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下に減圧する。

【0010】本発明では、工程（1a）および（2a）を、交互にそれぞれ複数回繰り返すことにより、電解液を複数回に分けて注入することが、効率的に電解液を注入できる点で好ましい。このとき、1回目の工程（1a）では、電池ケース内を $0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下に減圧して極板群の細孔中の気体を十分に排除することが好ましい。そして、2回目以降の工程（1a）では、電池ケース内を $0.6 \times 10^5 \sim 0.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ に減圧することが電解液の気化を抑制できる点で好ましい。

【0011】また、一回目の工程（2a）により必要量の60～80%の電解液を注入し、二回目以降の工程（2a）により残りの電解液を注入することが、効率的に電解液を注入できる点で好ましい。二回目の工程（2a）の後も、必要に応じてさらに工程（1a）および（2a）を繰り返せばよい。

【0012】また、工程（2a）において、電池ケース内が $0.85 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ になったときに、工程（1a）に切り替えてもよい。

【0013】また、工程（2a）を行う間は、電池ケースに、例えば10～50kHzの振動を付与することが、電解液の注入を促進できる点で好ましい。

【0014】また、注入口は、電池ケース内の気体を排気する真空ポンプおよび電解液を貯蔵する電解液槽と、それぞれ真空弁および注液弁を介して連通されていることが、電解液の注入工程の簡略化、電池の生産性の向上の観点から好ましい。

【0015】本発明は、また、筒状外装缶の両端に各々が注入口を有する2枚の封口板を配した筒状電池ケース、電池ケース内に収容された極板群および電池ケース内に注入された電解液からなる非水電解液二次電池の製造方法であって、（1b）注入口の両方から電池ケース内の気体を排気して、電池ケース内を減圧する工程、および（2b）注入口の一方から減圧された電池ケース内

に電解液を注入しながら、注入口の他方から排気し続ける工程を有する非水電解液二次電池の製造方法に関する。ここでも、筒状外装缶は、内部が空洞で両端部が開口していれば、円筒形でもよく、角形でもよく、それ以外の形状であってもよい。また、工程(1b)および(2b)を行う方法は、工程(1a)および(2a)を行う方法よりも、さらに効率的に電解液を電池ケース内に注入できる。

【0016】本発明では、工程(2b)の途中で、注入口の電解液を注入する方と電池ケース内を減圧するために排気する方とを切り替えることが、効率的に電解液を注入できる点で好ましい。ここで、切り替える回数は、通常1~3回である。また、必要量の電解液の30~60%を注入する毎に切り替えることが好ましい。

【0017】また、工程(1b)および(2b)は、ドライエアーまたは窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気で行うことが、電池の性能を損なわない点で好ましい。そして、工程(1b)では、電池ケース内を例えば $0.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下に減圧する。また、工程(2b)を行う間も、同様に、電池ケース内を $0.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下に保つことが好ましい。

【0018】また、本発明では、工程(1b)および(2b)を、交互にそれぞれ複数回繰り返すことにより、必要量の電解液を複数回に分けて注入することが、効率的に電解液を注入できる点で好ましい。このとき、1回目の工程(1b)では、電池ケース内を $0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下に減圧して極板群の細孔中の気体を十分に排除することが好ましい。そして、2回目以降の工程(1b)では、電池ケース内を $0.6 \times 10^5 \sim 0.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ に減圧することが、電解液の気化を抑制できる点で好ましい。

【0019】また、一回目の工程(2b)により必要量の60~80%の電解液を注入し、二回目以降の工程(2b)により残りの電解液を注入することが、効率的に電解液を注入できる点で好ましい。そして、二回目の工程(2b)の後も、必要に応じてさらに工程(1b)および(2b)を繰り返せばよい。

【0020】また、工程(2b)において、電池ケース内が $0.85 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ になったときに、工程(1b)に切り替えてもよい。

【0021】また、工程(2b)を行う間は、電池ケースに、例えば10~50kHzの振動を付与することが、電解液の注入を促進できる点で好ましい。

【0022】また、工程(2b)を行う間は、注入口の一方を他方より高く配置し、前者の注入口から電池ケース内を減圧するために排気し、後者の注入口から電解液を注入することが、電池ケース内の気体を効率的に排気できる点で好ましい。注入口の一方を他方より高い位置にするには、単に工程(2b)を行う間だけ電池ケースを傾ければよい。また、工程(2b)を行う際の電池の

設置状態において、注入口の一方が他方より高い位置になるように調整して作られた電池ケースを用いてもよい。

【0023】本発明は、さらに、筒状外装缶の両端に各々が注入口を有する2枚の封口板を配した筒状電池ケース、電池ケース内に収容された極板群および電池ケース内に注入された電解液からなる非水電解液二次電池に関する。この電池において、注入口の一方は、工程(2b)を行う際の電池の設置状態において、他方より高い位置にあることが好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液二次電池の製造方法は、電池ケースを構成する二枚の封口板の両方に、それぞれ少なくとも1つの注入口を設け、その両方から電池ケース内を排気し、または電解液を注入する点に最大の特徴を有する。従って、封口板の両方が注入口を有する点を除くと、電池の構造自体は、図1に示されるような従来の大型電池と同様である。なお、本発明において、注入口は、電池ケース内の気体を排気するための排気口をも兼ねている。

【0025】本発明によれば、封口板のどちらか一方にだけ注入口を設けて電解液を注入していた従来に比べて、電解液の注入に要する時間を、著しく短縮することができる。その理由として、注入口を2つにすることで、効率的な排気および電解液の注入が可能になったこと、電池ケース内の排気工程および電解液の注入工程の組み合わせの自由度が増したことなどが挙げられる。また、これらの工程の特定の組み合わせにおいては、電解液注入工程に要する時間をさらに著しく短縮することができる。

【0026】本発明の製造方法は、中・大型電池の製造で特に有効である。小型の電池では、もともと電解液の注入に多大な時間を要することがないからである。本発明の製造方法は、特に、容量2Ah以上、さらには50Ah以上の電池に有効である。

【0027】実施の形態1

本実施の形態の製造方法においては、電解液の注液工程において、極板群を収容した電池ケース内に電解液を注入する前に、注入口の両方から電池ケース内の気体を排気する工程(1a)を行う。その後、注入口の両方から電解液を注入する工程(2a)を行う。

【0028】この製造方法は、工程(1a)および(2a)を行うこと以外は、従来の大型非水電解液二次電池の製造方法と同様である。すなわち、まず、正極、負極およびセパレータからなる極板群を製造する。正極は、例えばコバルト酸リチウムなどの正極活物質、炭素粉末などの導電剤および結着剤からなる正極合剤を、金属箔などの集電体に塗布し、乾燥し、圧延し、切断して得られる。また、負極は、例えば炭素粉末などの負極活物質および結着剤からなる負極合剤を、金属箔などの集電体

に塗布し、乾燥し、圧延し、切断して得られる。また、セパレータとしては、微多孔性のポリプロピレン製セパレータなどが用いられる。そして、正極、負極およびセパレータは積層されてから捲回される。なお、正極には、正極リードが、負極には負極リードが接続される。

【0029】次いで、得られた極板群は、筒状外装缶に收容される。そして、筒状外装缶の両側の開口部に、それぞれ注入口を有する封口板が配される。なお、図1に示したのと同様に、一方の封口板には正極端子等が設けられ、他方の封口板に負極端子等が設けられている。その後、レーザー溶接で封口板と外装缶の開口部とが溶接される。そして、工程(1a)および(2a)を行うことにより、注入口から電解液が注入される。

【0030】以下、本実施の形態にかかる電解液の注入工程の一例について、図2を用いて説明する。図2中、注入口の一方18と、電池ケース30内の気体を排気する真空ポンプ19と、電池ケース30内に注入される電解液を貯蔵する電解液槽20とが、連通パイプ21で連通されている。また、注入口の他方18'と、電池ケース30内の気体を排気する別の真空ポンプ19'と、電池ケース30内に注入される電解液を貯蔵する別の電解液槽20'とが、別の連通パイプ21'で連通されている。

【0031】真空ポンプ19および別の真空ポンプ19'と連通パイプ21および別の連通パイプ21'との間には、真空弁22および別の真空弁22'がそれぞれ設けられている。また、電解液槽20および別の電解液槽20'と連通パイプ21および別の連通パイプ21'との間には、注液弁23および別の注液弁23'がそれぞれ設けられている。このような装置を用いれば、弁の開閉を制御するだけで電解液の注入工程を制御できる。なお、図2では、真空ポンプと電解液槽をそれぞれ2つずつ用いているが、連通パイプ21および21'が、1つの真空ポンプおよび1つの電解液槽と連通していても同じ操作が可能である。

【0032】本実施の形態では、工程(1a)を行う間は、注液弁を両方閉じて、真空弁を両方開く。そして、電池ケース内を例えば 0.2×10^5 Pa以下まで減圧する。また、工程(2a)を行う間は、注液弁を両方開いて、真空弁を両方閉じる。そして、工程(1a)および(2a)を順次繰り返す。ただし、2回目以降の工程(2a)では、電池ケース内を $0.6 \times 10^5 \sim 0.8 \times 10^5$ Paに減圧する。工程(1a)および(2a)は、ドライエアーまたは窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気で行う。

【0033】工程(2a)から工程(1a)への切り替えのタイミングは、次に合わせる 것이好ましい。すなわち、一回目の工程(2a)では、必要量の60~80%の電解液を注入し、二回目以降の工程(2a)で残りの電解液を注入する。また、電池ケース内が $0.85 \times$

$10^5 \sim 1.0 \times 10^5$ Paになったときに、工程(2a)から工程(1a)に切り替えてもよい。

【0034】工程(2a)を行う間は、電解液の注入を促進するために、例えば超音波振動子を用いて電池ケースに10~50kHzの振動を付与してもよい。

【0035】なお、電解液の注入を行う際には、2回目以降の工程(1a)を行う際に電解液の逆流が起こらないように、注入口を高い位置に設置することが好ましい。さらに、各注入口には、電解液と気体とを分離するための気液分離装置を設置することが、より好ましい。

【0036】実施の形態2 本実施の形態の製造方法においては、電解液の注液工程において、極板群を收容した電池ケース内に電解液を注入する前に、注入口の両方から電池ケース内の気体を排気する工程(1b)を行う。その後、注入口の一方から電解液を注入しながら、注入口の他方から電池ケース内を減圧するために排気する工程(2b)を行う。この製造方法も、工程(1b)および(2b)を行うこと以外は、従来の大型非水電解液二次電池の製造方法と同様である。また、本実施の形態に係る電解液の注入工程も、真空弁および注液弁を開閉するタイミングを変えることにより、図2に示したような装置を用いて行うことができる。

【0037】すなわち、工程(1b)を行う間は、注液弁を両方閉じて、真空弁を両方開く。そして、電池ケース内を例えば 0.2×10^5 Pa以下まで減圧する。また、工程(2b)を行う間は、注液弁23を開き、別の注液弁23'を閉じて、真空弁22を閉じ、別の真空弁22'を開く。そして、工程(1b)および(2b)を順次繰り返す。ただし、2回目以降の工程(2b)では、電池ケース内を $0.6 \times 10^5 \sim 0.8 \times 10^5$ Paに減圧する。工程(1b)および(2b)は、ドライエアーまたはアルゴン雰囲気で行う。

【0038】また、工程(2b)の途中で、注入口の電解液を注入する方と排気する方とを切り替えてもよい。切り替えるときは、電解液の逆流を防ぐために、一旦真空弁の両方を閉じて一定時間を経過してから他方の真空弁を開くことが好ましい。

【0039】工程(2b)から工程(1b)への切り替えのタイミングは、次に合わせる 것이好ましい。すなわち、一回目の工程(2b)では、必要量の60~80%の電解液を注入し、二回目以降の工程(2b)で残りの電解液を注入する。また、電池ケース内が $0.85 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^5$ Paになったときに、工程(2b)から工程(1b)に切り替えてもよい。

【0040】工程(2b)を行う間は、例えば超音波振動子を用いて電池ケースに10~50kHzの振動を付与してもよい。

【0041】工程(2b)を行う間は、注入口の一方を他方より高く配置し、前者の注入口から電池ケース内を減圧するために排気し、後者の注入口から電解液を注入

することが好ましい。そのためには、例えば、電解液を電池ケース内に注入する際、電池ケースを水平に倒した状態から、例えば30〜90度傾けて設置すればよい。さらに、各注入口には、電解液と気体とを分離するための気液分離装置を設置することが、より好ましい。

【0042】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。ただし、これらの実施例は本発明を限定するものではない。

【0043】《実施例1》まず、 LiCoO_2 粉末を活物質とし、グラファイトを導電剤として含む正極合剤を調製した。次いで、正極合剤をアルミニウム箔の集電体に塗工し、多孔性の正極を得た。

【0044】次に、カーボン粉末を活物質とする負極合剤を調製した。次いで、負極合剤を銅箔の集電体に塗工し、多孔性の負極を得た。

【0045】得られた正極および負極をポリプロピレン製の多孔性セパレータを介して積層した。そして、それを捲回して極板群を得た。

【0046】極板群に正極リードおよび負極リードを接続した後、それを外径 $\phi 6.5\text{ mm}$ 、長さ 380 mm のステンレス鋼製円筒状外装缶に挿入した。そして、両側の開口部を、直径 10 mm の注入口を有し、ステンレス鋼製の蓋板を有する2枚の封口板で密封し、レーザー溶接により封口板を固定した。ここで用いた封口体の一方は正極集電子として機能し、正極端子を兼ねる正極柱を有し、他方は負極集電子として機能し、負極端子を兼ねる負極柱を有する。封口前に、各極柱には、予め正極リードまたは負極リードをそれぞれ超音波溶接により接続した。

【0047】電解液としては、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを体積比30:56:14で混合し、これに LiPF_6 を 1 mol/l の濃度で溶解させたものを準備した。

【0048】次いで、2つの注入口に、直径 20 mm の外縁部を有する注液ノズルをそれぞれ挿入した。各注液ノズルは、それぞれに別個に設けた真空弁を介して真空ポンプと連通させ、また、それぞれに別個に設けた注液弁を介して電解液槽と連通させた。そして、図2に示すようなシステムを組み立てた。

【0049】アルゴン雰囲気中に電池ケースを設置し、真空弁の両方を開き、注液弁の両方を閉じて、電池ケース内の気体を排出した。このとき減圧の効果を高めるために、注液ノズルの外縁部には予め高真空グリースを塗布しておいた。そして、電池ケースの内圧が $0.1 \times 10^5\text{ Pa}$ 以下に達したとき、真空弁の両方を閉じ、注液弁の両方を開き、各注入口から電解液を注入した。電解液の必要量は 500 ml である。

【0050】ここでは、各注入口から電解液を 250 ml

1ずつ一度に注入した。電解液の注入に要した時間は8時間であった。電解液を注入後、両方の注入口から注液ノズルを取り外した。次いで、注入口にステンレス鋼製の栓をして、レーザー溶接で栓を固定し、容量 100 Ah の大型非水電解液二次電池を得た。

【0051】《実施例2》電池ケースの内圧が $0.1 \times 10^5\text{ Pa}$ 以下に達したとき、真空弁の両方を閉じ、注液弁の両方を開くまでは、実施例1と同様の操作を行った。そして、各注入口から 150 ml ずつ電解液を注入した。その後、注液弁の両方を閉じ、真空弁の両方を開き、電池ケースの内圧が $0.6 \times 10^5\text{ Pa}$ に達するまで排気した。次いで、真空弁の両方を閉じ、注液弁の両方を開いて、各注入口から 100 ml ずつ電解液を注入し、実施例1と同様の非水電解液二次電池を得た。電解液の注入に要した時間は6時間であった。

【0052】《実施例3》電池ケースの内圧が $0.1 \times 10^5\text{ Pa}$ 以下に達したとき、真空弁の両方を閉じ、注液弁の両方を開くまでは、実施例1と同様の操作を行った。そして、電池ケースの内圧が $0.9 \times 10^5\text{ Pa}$ になるまで、各注入口から電解液を注入した。その後、注液弁の両方を閉じ、真空弁の両方を開き、電池ケースの内圧が $0.6 \times 10^5\text{ Pa}$ に達するまで排気した。次いで、真空弁の両方を閉じ、注液弁の両方を開いて、各注入口から残りの電解液を注入し、実施例1と同様の非水電解液二次電池を得た。電解液の注入に要した時間は6時間であった。

【0053】《実施例4》注液弁を開いている間、超音波振動子を用いて電池ケースに 38 kHz の振動を付与したこと以外、実施例3と同様の操作を行い、実施例1と同様の非水電解液二次電池を得た。電解液の注入に要した時間は6時間であった。

【0054】《実施例5》ここでも電解液の注入工程が異なること以外、実施例1と同様の操作を行った。電解液の注入工程では、はじめアルゴン雰囲気中で真空弁の両方を開き、注液弁の両方を閉じて、電池ケース内の気体を排出した。このとき減圧の効果を高めるために、注液ノズルの外縁部には予め高真空グリースを塗布しておいた。そして、電池ケースの内圧が $0.1 \times 10^5\text{ Pa}$ 以下に達したとき、一方の注入口と連通している真空弁を閉じ、同じ側の注液弁を開いた。そして、前記一方の注入口から電解液を注入しながら、他方の注入口から排気し続けた。 500 ml の電解液の注入に要した時間は7時間であった。

【0055】《実施例6》 300 ml の電解液を注入する時点までは、実施例5と同様の操作を行った。電解液の注入量が 300 ml に達したとき、開いている方の注液弁を閉じ、同じ側の真空弁を開き、さらに、他方の真空弁を閉じて他方の注液弁を開いた。すなわち、注入口の電解液を注入する方と電池ケース内を排気する方とを途中で切り替えた。そして、残り 200 ml の電解液を

注入し、実施例1と同様の非水電解液二次電池を得た。電解液の注入に要した時間は5時間であった。

【0056】《実施例7》300 ml の電解液を注入する時点までは、実施例5と同様の操作を行った。電解液の注入量が300 ml に達したとき、注液弁の両方を閉じ、真空弁の両方を開いた。そして、電池ケースの内圧が 0.6×10^{-5} Pa に達するまで排気した。次いで、一方の注入口と連通している真空弁を閉じ、他方の注入口と連通している注液弁を開いた。そして、残り200 ml の電解液を注入し、実施例1と同様の非水電解液二次電池を得た。電解液の注入に要した時間は5時間であった。

【0057】《実施例8》電解液の注入過程において、電池ケースの内圧が 0.9×10^{-5} Pa に達するごとに、注液弁の両方を閉じ、真空弁の両方を開いて、電池ケースの内圧が 0.6×10^{-5} Pa になるまで排気する操作を行ったこと以外、実施例6と同様の操作を行い、実施例1と同様の非水電解液二次電池を得た。電解液の注入に要した時間は4時間であった。

【0058】《実施例9》電解液を電池ケース内に注入する際、電池ケースを水平に倒した状態から60度傾けて設置し、高く配置されている方の注入口から排気し、低く配置されている方の注入口から電解液を注入したこと以外、実施例6と同様の操作を行った。そして、注入口の電解液を注入する方と排気する方とを切り替えるごとに、それに合わせて、注入口の高く配置する方と低く設置する方も入れ替えた。そして、実施例1と同様の非水電解液二次電池を得た。電解液の注入に要した時間は4時間であった。

【0059】《実施例10》注液弁を開いている間、超音波振動子を用いて電池ケースに38 kHz の振動を付与したこと以外、実施例6と同様の操作を行い、実施例1と同様の非水電解液二次電池を得た。電解液の注入に要した時間は4時間であった。

【0060】《比較例1》外径 $\phi 6.5$ mm、長さ380 mm のステンレス製円筒状外装缶の両側の開口部を、直径10 mm の注入口を有する封口板と、注入口を有さない封口板で密封し、かつ、電解液の注入工程が異なること以外、実施例1と同様の操作を行い、実施例1と同様の非水電解液二次電池を得た。ここでは、まず、アルゴン雰囲気中で30 ml の電解液を電池ケース内に注入した。次いで、注液ノズルを取り外し、電池ケース内部を 0.1×10^{-5} Pa まで減圧し、その後、再び常圧に戻した。そして、この状態で5時間放置した。その後、再び30 ml の電解液を注入した。同様の操作を17回繰り返し、電解液の注入を完了した。電解液の注入に要した時間は88時間であった。

【0061】《比較例2》電解液の注入工程が異なること以外、比較例1と同様の操作を行い、実施例1と同様の非水電解液二次電池を得た。ここでは、まず、アルゴ

ン雰囲気中で、注入口から電池ケース内の気体を排気した。このとき減圧の効果を高めるために、注液ノズルの外縁部には予め高真空グリースを塗布しておいた。そして、電池ケースの内圧が 0.1×10^{-5} Pa 以下に達したとき、真空ポンプの代わりに電解液槽と注入口を連通させ、注入口から500 ml の電解液を一度に注入した。電解液の注入に要した時間は12時間であった。

【0062】

【発明の効果】以上より明らかなように、本発明によれば、極板群が有する細孔内の空気を効率的に排除し、必要量の電解液を短時間で電池ケース内に注入することができる。その結果、大型の非水電解液二次電池の生産効率を飛躍的に高めることができる。

【図面の簡単な説明】

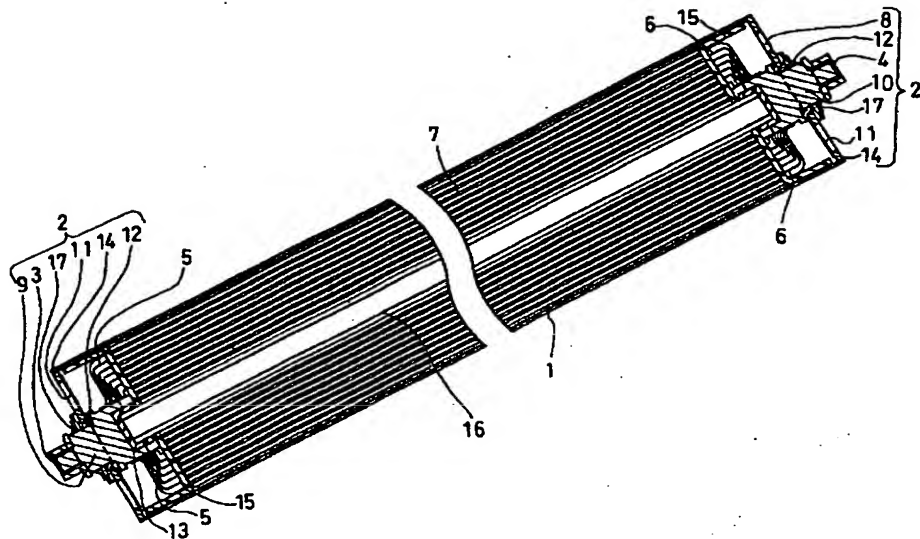
【図1】従来の大型非水電解液二次電池の縦断面図である。

【図2】本発明の非水電解液二次電池の製造方法における非水電解液の注入工程を実施する装置の一例を示す図である。

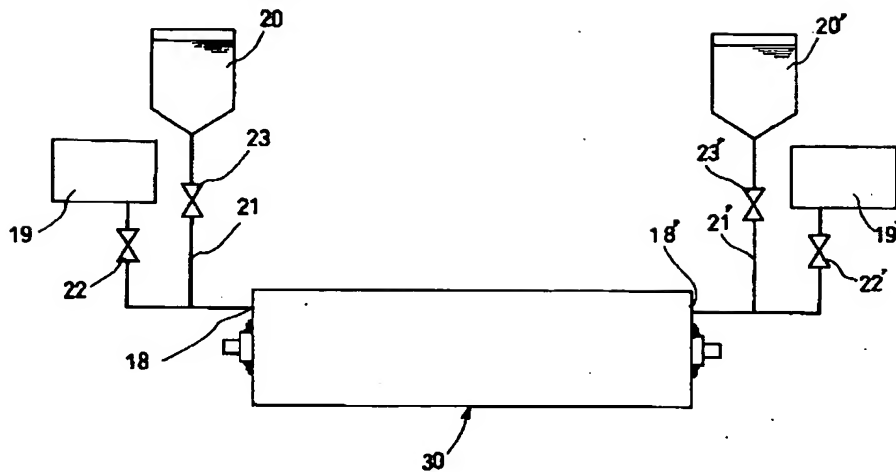
【符号の説明】

- 1 筒状外装缶
- 2 封口板
- 3 正極端子
- 4 負極端子
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 極板群
- 8 電解液注入口
- 9 正極柱
- 10 負極柱
- 11 防爆安全弁
- 12 ガasket
- 13 絶縁キャップ
- 14 蓋板
- 15 絶縁板
- 16 巻芯
- 17 プッシュナット
- 18 電解液注入口の一方
- 18' 電解液注入口の他方
- 19 真空ポンプ
- 19' 別の真空ポンプ
- 20 電解液槽
- 20' 別の電解液槽
- 21 連通パイプ
- 21' 別の連通パイプ
- 22 真空弁
- 22' 別の真空弁
- 23 注液弁
- 23' 別の注液弁
- 30 電池ケース

【図1】



【図2】



フロント ページの続き

(72)発明者 竹山 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム(参考) 5H011 AA03 AA13 CC06 FF02

5H023 AA03 AS01 AS10 BB05 CC11

5H029 AJ14 AK03 AL06 AL08 AM03

AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ00

CJ01 CJ28 HJ01 HJ15